

引文 3

文庫文 3

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-187711

(P2001-187711A)

(43)公開日 平成13年7月10日 (2001.7.10)

(51)Int.Cl.

A 61 K 7/00

識別記号

F I

テマコード(参考)

A 61 K 7/00

J 4 C 0 8 3

N

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L. (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-373440

(22)出願日 平成11年12月28日 (1999.12.28)

(71)出願人 000249908

有限会社野々川商事

愛知県名古屋市中区丸の内3丁目5番24号

(72)発明者 野崎 清忠

愛知県名古屋市西区鳥見町2-7 日本メ  
ナード化粧品株式会社総合研究所内

(72)発明者 朝戸 純子

愛知県名古屋市西区鳥見町2-7 日本メ  
ナード化粧品株式会社総合研究所内

(72)発明者 小島 英順

愛知県名古屋市西区鳥見町2-7 日本メ  
ナード化粧品株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化粧料

(57)【要約】

【目的】ポリエーテル変性シリコーン、シリコーン油を含み、かつ特定量の多価アルコール、塩類および油相増粘剤を配合してなる油中水型乳化タイプの化粧料を提供する。

【構成】本発明は、ポリエーテル変性シリコーン、シリコーン油を含み、かつ多価アルコールを10~50重量%、塩類を5~20重量%、油相増粘剤を0.1~1.0重量%併用して配合することによって、油中水型乳化物の安定性および使用感を極めて向上させた化粧料である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリエーテル変性シリコーン、(B) シリコーン油、(C) 多価アルコール、(D) 塩類及び(E) 油相増粘剤を必須成分として含有し、かつその量が(C) 10~50重量% (以下、単に%とする。)、(D) 5~20% 及び(E) 0.1~10% である油中水型乳化タイプの化粧料。

【請求項2】 油相増粘剤が、デキストリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルまたはグリセリン脂肪酸エステルで、かつその量が1~5% である請求項1記載の化粧料。

【請求項3】 塩類が、クエン酸ナトリウムまたは塩化ナトリウムで、かつその量が7~15% である請求項2記載の化粧料。

【請求項4】 多価アルコールが、グリセリンまたはジグリセリンで、かつその量が20~40% である請求項1~3記載の化粧料。

【請求項5】 ポリエーテル変性シリコーンの量が、1~10% である請求項4記載の化粧料。

【請求項6】 シリコーン油が、環状ジメチルシリコーン油で、かつその量が、15~60% である請求項5記載の化粧料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、化粧料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 化粧料において、油中水型乳化物は撥水性、耐水性、耐汗性が高く、また、水中油型乳化物よりも皮膚の保護や柔軟性の維持等に優れ、ハンドクリークム、マイクアップ化粧料、サンスクリーン化粧料、頭髪化粧料等に広く使用されている。

【0003】 一方、油中水型乳化を利用した化粧料は、官能面で不十分なことが多く、最近ではシリコーン油とその乳化に必要な変性シリコーンなどのシリコーン界面活性剤等を用いることによって改善されてきている。

【0004】 しかしながら、シリコーン油を配合する場合、安定な油中水型乳化物を得ることが非常に困難であり、高温のみでなく低温下での安定性にも問題があった。特に、高含水率のものは、使用感上、さっぱりし、べたつきも低減できるが、安定性ではさらに問題があった。これらは消費者から強く望まれているにもかかわらず、市販に耐え得るだけの保存安定性及び使用感の優れた油中水型乳化物を用いた化粧料は得られていないのが現状であった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このような実情に鑑み、本発明者らは、油中水型乳化に関して鋭意研究を重ねた結果、シリコーン油と、ポリエーテル変性シリコーン、特定量の多価アルコール、特定量の塩類、特定量の

油相増粘剤を組み合わせることによって、極めて温度安定性に優れ、かつ官能的にも十分満足のいく化粧料を見出した。本発明者らは、上記の知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、ポリエーテル変性シリコーン、シリコーン油、特定量の多価アルコール、特定量の塩類、特定量の油相増粘剤を配合してなることを特徴とする油中水型乳化タイプの化粧料を提供するものである。

【0007】 本発明で用いるポリエーテル変性シリコーンは、たとえば、ポリオキシエチレン・メチルポリシリコサン共重合体、ポリオキシプロピレン・メチルポリシリコサン共重合体、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)メチルポリシリコサン共重合体、メチルポリシリコサン・セチルメチルポリシリコサン・ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)メチルポリシリコサン共重合体等があげられる。これらのポリエーテル変性シリコーンは、単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。

【0008】 本発明で用いるシリコーン油としては、ジメチルシリコーン油、メチルフェニルシリコーン油、メチルハイドロジェンシリコーン油、環状ジメチルシリコーン油等があげられるが、好ましくは、ジメチルシリコーン油、環状ジメチルシリコーン油が望ましい。より好ましくは、環状ジメチルシリコーン油が望ましい。環状ジメチルシリコーン油としては、例え、オクタメチルシクロテトラシリコサン、デカメチルシクロペンタシリコサン、メチルシクロポリシリコサン等があげられる。これらのシリコーン油は、単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。

【0009】 本発明で用いる多価アルコールとしては、例えば、1,3-ブチレンジコール、プロピレンジコール、ペントアンジオール、ヘキシレンジコール、ジグリセリン、グリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ペントグリセリン、ヘキサグリセリン、オクタグリセリン、ノナグリセリン、デカグリセリン、トリメチロールエタン、ペントエリスリット、ソルビタン、ソルビトール、ジプロピレンジコール、ポリエチレンジコール等がある。好ましくは、1,3-ブチレンジコール、グリセリン、ジグリセリン、ジプロピレンジコールが望ましい。より好ましくは、グリセリン、ジグリセリンが望ましい。これらの多価アルコールは、単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。

【0010】 本発明で用いる塩類としては、水に溶解する塩であればよい。例えば、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硝酸カリウム等の無機塩類、クエン酸ナトリウム、酢酸カリウム、コハク酸ナトリウム、アスパラギン酸ナトリウム等の有機酸塩類、塩酸エタノールアミン、硝酸アンモニウム

ム、塩酸アルギニン等の有機塩基の塩等があげられる。好ましくは、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、クエン酸ナトリウム、酢酸カリウム、コハク酸ナトリウムがよく、より好ましくは、塩化ナトリウム、クエン酸ナトリウムが良い。これらの塩類は、単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。

【0011】本発明で用いる油相増粘剤は、デキストリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸グリセリンエステル等があげられる。特に炭素数8～24、好ましくは14～20の脂肪酸のエステル化合物が好ましい。これらの具体例としては、デキストリンパルミチン酸エステル、デキストリンミリスチン酸エステル、デキストリンステアリン酸エステル、デキストリンパルミチン酸ステアリン酸エステル、デキストリンオレイン酸エステル、デキストリンイソパルミチン酸エステル、デキストリンイソステアリン酸エステル、デキストリンベヘン酸エステル、ショ糖パルミチン酸エステル、ショ糖ミリスチン酸エステル、ショ糖ステアリン酸エステル、ショ糖パルミチン酸ステアリン酸エステル、ショ糖オレイン酸エステル、ショ糖イソパルミチン酸エステル、ショ糖イソステアリン酸エステル、ショ糖ベヘン酸エステル、グリセリンパルミチン酸エステル、グリセリンミリスチン酸エステル、グリセリンステアリン酸エステル、グリセリンパルミチン酸ステアリン酸エステル、グリセリンオレイン酸エステル、グリセリンイソパルミチン酸エステル、グリセリンベヘン酸エステル等が挙げられる。好ましくは、デキストリンパルミチン酸エステル、デキストリンミリスチン酸エステル、デキストリンステアリン酸エステル、デキストリンパルミチン酸ステアリン酸エステル、デキストリンオレイン酸エステル、ショ糖パルミチン酸エステル、ショ糖ミリスチン酸エステル、ショ糖ステアリン酸エステル、ショ糖パルミチン酸ステアリン酸エステル、ショ糖オレイン酸エステル、グリセリンパルミチン酸エステル、グリセリンミリスチン酸エステル、グリセリンステアリン酸エステル、グリセリンオレイン酸エステル、グリセリンベヘン酸エステルが挙げられる。より好ましくは、デキストリンパルミチン酸エステル、デキストリンミリスチン酸エステル、ショ糖ステアリン酸エステル、グリセリンパルミチン酸エステル、グリセリンオレイン酸エステル、グリセリンベヘン酸エステルが挙げられる。これらの油相増粘剤は、単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。

【0012】また、本発明の化粧料中におけるポリエーテル変性シリコーンの配合量は、特に限定されないが、好ましくは、0.1～20%、より好ましくは、1～10%である。

【0013】また、本発明の化粧料中におけるシリコーン油の配合量は、特に限定されないが、好ましくは、5\*

\*～90%、より好ましくは、15～60%である。

【0014】また、本発明の化粧料中における多価アルコールの配合量は、10～50%、好ましくは、20～40%である。

【0015】また、本発明の化粧料中における塩類の配合量は、5～20%、好ましくは、7～15%である。

【0016】また、本発明の化粧料中における油相増粘剤の配合量は、0.1～10%、好ましくは、1～5%である。

【0017】製造方法については、特に限定されないが、例えば、シリコーン油を含む油性基剤に油相増粘剤を加熱溶解し、15～35℃まで冷却後、攪拌しながら油相成分に水相成分をゆっくり加えていき、乳化を行う方法がある。ホモジナイザー等を用いて均質化するとより良い。

【0018】また、本発明の化粧料には、必要に応じて一般に化粧料に用いられる成分を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができる。

【0019】具体的には、界面活性剤としては、乳化型化粧料に通常用いられている非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、及び両親媒性物質等が挙げられる。

【0020】油性物質としては、油脂、ロウ類、炭化水素油、エステル類、フルオロシリコン油、パーフルオロポリエーテル油等が挙げられる。

【0021】水性物質としては、低級アルコール、糖類、水溶性高分子、ビタミン類、アミノ酸等が挙げられる。

【0022】その他、保湿剤、抗炎症剤、美白剤、収斂剤、清涼剤、抽出液、防腐剤、酸化防止剤、キレート剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、体質顔料、着色顔料、光輝性顔料、有機粉体、疎水化処理粉体、親水化処理粉体、タール色素、油性ゲル化剤、香料、殺菌剤等を使用できる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上組み合わせて用いても良い。

【0023】本発明の化粧料は、化粧料として用いられるものであれば剤型については制限されるものではない。例えば、基礎化粧品（化粧水、クリーム、乳液、サンスクリーン剤等）、頭髪化粧品（ポマード、整髪料等）、メイクアップ化粧品（ファンデーション・口紅等）等が挙げられる。

【0024】

【発明の実施の形態】次に本発明を詳細に説明するため実施例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下の実施例-1～7はいずれも経時に安定で、変色・変臭・分離もなく全く問題のない結果であった。

【0025】

5 処方	6 配合量
1. ジメチルポリシロキサン	60.0部
2. ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体	2.0
3. ミリスチン酸デキストリンエステル	0.3
4. 香料	微量
5. グリセリン	5.0
6. 1, 3-ブチレングリコール	15.0
7. 塩化ナトリウム	7.0
8. 精製水にて全量を100とする。	

【0026】製造方法：成分1～4を混合し加熱溶解後 10\*モジナイザーを使用するとより良い。

20℃まで冷却する。その後、攪拌しながら、成分5 【0027】

～8を添加し、均一になるまで攪拌する。高剪断力のホ\*

実施例-2：クリーム1

7 処方	8 配合量
1. メチルフェニルポリシロキサン	20.0部
2. スクワラン	3.5
3. オリーブ油	2.0
4. ステアリン酸	0.5
5. ミリスチン酸オクチルドデシル	1.0
6. ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン) ジメチルポリシロキサン共重合体	3.0
7. デキストリンパルミチン酸エステル	2.5
8. 香料	微量
9. ジグリセリン	35.0
10. 硫酸マグネシウム	15.0
11. 精製水にて全量を100とする。	

【0028】製造方法：成分1～8を混合し加熱溶解し ★モジナイザーを使用するとより良い。

30℃まで冷却する。その後、攪拌しながら、成分9～ 【0029】

11を添加し、均一になるまで攪拌する。高剪断力のホ\*

実施例-3：クリーム2

9 処方	10 配合量
1. ヘキサメチルシクロヘンタシロキサン	28.0部
2. ミリスチン酸オクチルドデシル	1.0
3. ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン) ジメチルポリシロキサン共重合体	3.0
4. ショ糖ステアリン酸エステル	4.0
5. 香料	微量
6. ジグリセリン	35.0
7. クエン酸ナトリウム	12.0
8. 精製水にて全量を100とする。	

【0030】製造方法：成分1～5を混合し加熱溶解後 ★ジナイザーを使用するとより良い。

25℃まで冷却する。その後、攪拌しながら、成分6～ 【0031】

8を添加し、均一になるまで攪拌する。高剪断力のホ★

実施例-4：乳液1

11 処方	12 配合量
1. デカメチルシクロヘンタシロキサン	40.0部
2. スクワラン	5.0
3. ポリオキシプロピレン・メチルポリシロキサン共重合体	7.0
4. ショ糖イソステアリン酸エステル	5.0
5. 香料	微量

7	8
6. ジプロピレングリコール	10. 0
7. グリセリン	15. 0
8. 塩化マグネシウム	15. 0
9. 精製水にて全量を100とする。	

【0032】製造方法：成分1～5を混合し加熱溶解後 \* ジナイザーを使用するとより良い。

30℃まで冷却する。その後、攪拌しながら、成分6～【0033】  
9を添加し、均一になるまで攪拌する。高剪断力のホモ\*

実施例-5：乳液2

処方	配合量
1. ヘキサメチルシクロペニタシロキサン	50. 0部
2. 流動パラフィン	5. 0
3. ポリオキシプロピレン・メチルポリシロキサン共重合体	6. 0
4. グリセリンパルミチン酸エステル	2. 0
5. 香料	微量
6. ジプロピレングリコール	10. 0
7. グリセリン	10. 0
8. クエン酸ナトリウム	10. 0
9. 精製水にて全量を100とする。	

【0034】製造方法：成分1～5を混合し加熱溶解し \* ホモジナイザーを使用するとより良い。  
た後30℃まで冷却する。その後、攪拌しながら、成分20 【0035】

6～9を添加し、均一になるまで攪拌する。高剪断力の※

実施例-6：サンスクリーンクリーム

処方	配合量
1. ジメチルポリシロキサン	25. 0部
2. メチルフェニルポリシロキサン	15. 0
3. ポリオキシプロピレン・メチルポリシロキサン共重合体	5. 0
4. パラメトキシケイ皮酸-2-エチルヘキシル	6. 0
5. 微粒子酸化チタン	5. 0
6. グリセリンベヘン酸エステル	3. 0
7. 香料	微量
8. グリセリン	25. 0
9. コハク酸ナトリウム	10. 0
10. 精製水にて全量を100とする。	

【0036】製造方法：成分1～4、6、7を混合し加熱溶解した後25℃まで冷却する。その後、攪拌しながら、次に成分5をこれにホモミキサーを用いて均一に分散させる。次に成分8～10を添加し、均一になるまで★

実施例-7：液状ファンデーション

処方	配合量
1. ジメチルポリシロキサン	20. 0部
2. メチルフェニルポリシロキサン	15. 0
3. メチルポリシロキサン・セチルメチルポリシロキサン・ ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン) メチルシロキサン共重合体	10. 0
4. 二酸化チタン	7. 0
5. タルク	2. 0
6. ベンガラ	4. 0
7. デキストリンオレイン酸エステル	5. 0
8. 香料	微量
9. プロピレングリコール	25. 0

9

10

## 10. クエン酸ナトリウム

9. 0

11. 精製水にて全量を100とする。

【0038】製造方法：成分1～3、7、8を混合し加熱溶解した後30℃まで冷却する。その後、攪拌しながら、成分4～6をこれにホモミキサーを用いて均一に分散させる。次に成分9～11を添加し、均一になるまで攪拌する。高剪断力のホモジナイザーを使用するとより良い。

## 【0039】

【発明の効果】本発明の効果を実証するために、以下の10ような実験を行なった。

## 【0040】実験例

ポリエーテル変性シリコーン、シリコーン油、特定量の多価アルコール、特定量の塩類、特定量の油相増粘剤を配合した化粧料において、下記のようなクリームを調製した。その温度安定性及び使用感について比較した。試験に使用した処方は表1、3、5に、結果は表2、4、\* 処方例1～4および比較例1～4 一覧

\* 6に示す。

【0041】耐温度安定性試験の評価は、3ヶ月後に下記の基準で目視にて判定を行った。

○：分離・凝集なし

△：分離・凝集わずかにあり。

×：分離・凝集あり

【0042】使用感の評価は、調製直後のクリームを、専門パネル15名の実使用にて下記の基準にて判定した。

○：15名中12名以上が良好と回答した。

○：15名中8～11名以上が良好と回答した。

△：15名中4～7名以上が良好と回答した。

×：15名中3名以下が良好と回答した。

## 【0043】

## 【表1】

原料名	処方例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
1 メチルフェニルポリシロキサン	—	—	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
2 メチルシクロポリシロキサン	40.0	40.0	—	—	—	—	—	—
3 ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
4 デキストリンパルミチン酸エステル	1.0	5.0	—	—	—	0.05	—	—
5 ショ糖ミリストチン酸エステル	—	—	4.0	0.5	—	—	15.0	—
6 グリセリンベヘン酸エステル	—	—	4.0	—	—	—	—	25.0
7 香料	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量
8 グリセリン	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
9 クエン酸ナトリウム	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
10 精製水	残量で100とする。							

【0044】製造方法：成分1～7を混合し加熱溶解した後30℃まで冷却する。その後、攪拌しながら、成分8～10を添加し、均一になるまで攪拌する。

## ※【0045】

## 【表2】

	処方例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
耐温度安定性試験 (4℃)	○	○	○	○	×	×	×	×
耐温度安定性試験 (40℃)	○	○	○	○	×	△	○	○
耐温度安定性試験 (室温)	○	○	○	○	×	×	△	○
使用感	◎	◎	○	○	△	○	×	×

## 【0046】

## 【表3】

11  
処方例5~8および比較例5~8 一覧

原料名	処方例				比較例			
	5	6	7	8	5	6	7	8
1 ジメチルシクロポリシロキサン	30.0	—	—	—	6.0	30.0	30.0	5.0
2 オクタメチルシクロテトラシロキサン	—	30.0	30.0	—	—	—	—	—
3 ポリオキシプロピレン・メチルポリシロキサン共重合体	2.0	2.0	2.0	1.0	2.0	2.0	1.0	1.0
4 デキストリンミリスチン酸エステル	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
5 香料	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量
6 1, 3-ブチレングリコール	10.0	—	10.0	—	—	—	70.0	—
7 グリセリン	—	15.0	15.0	—	—	3.0	—	—
8 ジプロピレングリコール	—	—	15.0	—	—	—	—	40.0
9 ジグリセリン	—	—	—	50.0	—	—	—	35.0
10 硫酸マグネシウム	10.0	—	—	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
11 塩化ナトリウム	—	10.0	10.0	—	—	—	—	—
12 精製水	残量で100とする。							

【0047】製造方法：成分1~5を混合し加熱溶解した後30℃まで冷却する。その後、攪拌しながら、成分6~12を添加し、均一になるまで攪拌する。

\* 【0048】

【表4】

\* 試験結果

	処方例				比較例			
	5	6	7	8	5	6	7	8
耐温度安定性試験 (4℃)	○	○	○	○	×	×	×	×
耐温度安定性試験 (40℃)	○	○	○	○	×	×	△	○
耐温度安定性試験 (室温)	○	○	○	○	×	×	×	△
使用感	○	◎	◎	○	×	△	×	×

【0049】

【表5】

13  
処方例9～12および比較例9～12 一覧

原料名	処方例				比較例			
	9	10	11	12	9	10	11	12
1 デカメチルシクロペンタシロキサン	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
2 ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
3 ショ糖ステアリン酸エステル	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
4 香料	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量
5 ジグリセリン	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
6 塩化ナトリウム	5.0	12.0	7.0	—	—	3.0	—	—
7 塩化マグネシウム	—	—	—	10.0	—	—	15.0	25.0
8 硫酸マグネシウム	—	—	5.0	10.0	—	—	10.0	—
9 精製水	流量で100とする。							

【0050】製造方法：成分1～4を混合し加熱溶解した後30℃まで冷却する。その後、攪拌しながら、成分5～9を添加し、均一になるまで攪拌する。  
\*20  
試験結果

\*【0051】  
【表6】

	処方例				比較例			
	9	10	11	12	9	10	11	12
耐温度安定性試験 (4℃)	○	○	○	○	×	×	×	×
耐温度安定性試験 (40℃)	○	○	○	○	×	×	○	△
耐温度安定性試験 (室温)	○	○	○	○	×	×	△	×
使用感	○	◎	◎	○	×	△	×	×

【0052】表2、4、6から明らかなように、比較例1～12では安定性・使用感ともに優れたものはなかったが、処方例1～12では安定性・使用感ともに優れていた。

【0053】以上、表2、4、6の結果より、ポリエーテル変性シリコーン、シリコーン油、特定量の多価アル

※コール、特定量の塩類、特定量の油相増粘剤を配合した油中水型乳化化粧料は、安定性及び使用感の向上の効果が認められる。また、ポリエーテル変性シリコーン、シリコーン油を特定の割合で配合すれば、安定性及び使用感のさらなる向上が認められる。

## フロントページの続き

(72)発明者 森本 秀樹  
愛知県名古屋市西区鳥見町2-7 日本メナード化粧品株式会社総合研究所内

(72)発明者 宮本 國寛  
愛知県名古屋市西区鳥見町2-7 日本メナード化粧品株式会社総合研究所内

(72)発明者 中田 悟  
愛知県名古屋市西区鳥見町2-7 日本メナード化粧品株式会社総合研究所内

F ターム(参考) 4C083 AA122 AB232 AB242 AB331  
AB332 AB362 AB432 AC022  
AC111 AC121 AC122 AC242  
AC292 AC301 AC302 AC342  
AC352 AC421 AC422 AD042  
AD111 AD112 AD151 AD152  
AD161 AD162 AD171 AD172  
AD221 AD222 AD241 AD242  
CC01 CC05 CC12 CC19 CC22  
DD23 DD32 EE01 EE06 EE17  
FF05